

Десятый класс

Задача 10-1

Золотая середина

Металлы **X** и **Y** обычно встречаются в земной коре в близких по составу мышьяковосульфидных рудах. Несмотря на близость в Периодической системе, свойства этих металлов достаточно сильно отличаются. Они образуют сульфиды **A₂** и **B₂** аналогичного состава, в которых массовая доля серы различается на 0.93%.

Оксид **B₁** напрямую образуется при обжиге чёрного сульфида **B₂** (*р-ция 1*). В то время как для получения оксида **A₁** с аналогичной брутто-формулой требуется значительно большее число стадий исходя из чёрного сульфида **A₂**. Его обжиг приводит к образованию наиболее устойчивого оксида **X** – соединения **A₃** (*р-ция 2*). Оно легко растворяется в соляной кислоте с образованием окрашенного раствора вещества **A₄** (*р-ция 3*), при добавлении к которому смеси гипохлорита и гидроксида натрия образуется чёрный осадок **A₅** (*р-ция 4*), который при осторожном нагревании разлагается до оксида **A₁** (*р-ция 5*).

При растворении оксида **B₁** в концентрированной соляной кислоте происходит выделение жёлто-зелёного газа и образуется интенсивно-синий раствор соединения **B₃** (*р-ция 6*). При добавлении к нему избытка смеси гипохлорита и гидроксида натрия образуется буро-коричневый осадок **B₄** (*р-ция 7*), состав которого аналогичен веществу **A₅**.

Дополнительная информация:

1. Нагревание **B₁** в токе водорода при 700 °С приводит к потере массы 26.58%.
2. Для анализа состава навеску **A₅** ($m = 235.4$ мг) растворили в растворе HCl, раствор перенесли в колбу на 50мл. На титрование аликвоты 10.0 мл в среднем ушло 10.27 мл 0.050 М раствора Трилона-Б¹.

Задания:

1. Установите элементы **X** и **Y**.
2. Определите молекулярные формулы соединений **A₁-A₅** и **B₁-B₄**.
3. Напишите уравнения *реакций 1 – 7*.
4. В какой цвет окрасится раствор вещества **B₃** при добавлении избытка гидроксида натрия? Напишите уравнение протекающей *р-ции 8* и приведите формулу образующегося вещества **B₅**.
5. Определите степени окисления и координационные числа всех катионов, входящих в состав **B₁**. В каком известном структурном типе кристаллизуется это соединение?

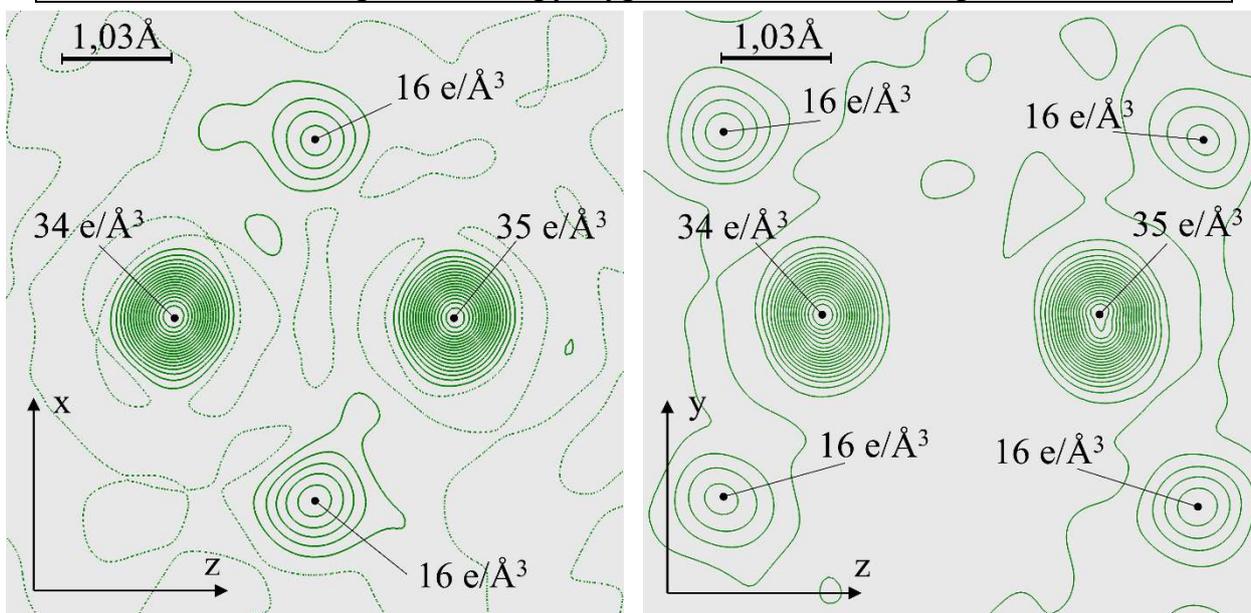
¹ Динатриевая соль ЭДТА

Задача 10-2

Элементы Э¹ – Э⁵ одной группы Периодической системы образуют соединения, отвечающие простейшей формуле Э(CH₃)_n. Все пять соединений сильно летучие, самовоспламеняются на воздухе и бурно реагируют с водой. Некоторые свойства этих соединений представлены в таблице.

	При 25°C	T _{кип} при 760 мм.рт.ст.	Среднее расстояние Э–С*	Окраска пламени
Э ¹ (CH ₃) _n	Бесцветная жидкость	56°C	1.96 Å	
Э ² (CH ₃) _n	Бесцветный газ	-20°C	1.56 Å	зеленая
Э ³ (CH ₃) _n	Бесцветная жидкость	125°C		
Э ⁴ (CH ₃) _n	Белые кристаллы	разл. со взрывом при 90°C 56°C при 38 мм.рт.ст. 65°C при 55 мм.рт.ст.	2.21 Å	
Э ⁵ (CH ₃) _n	Белые кристаллы	134°C (начало разл. при 101°C)	2.15 Å	фиолетовая

* по данным рентгеноструктурного анализа монокристаллов



2 сечения экспериментального распределения электронной плотности в кристалле Э³(CH₃)_n; отмечены максимумы электронной плотности

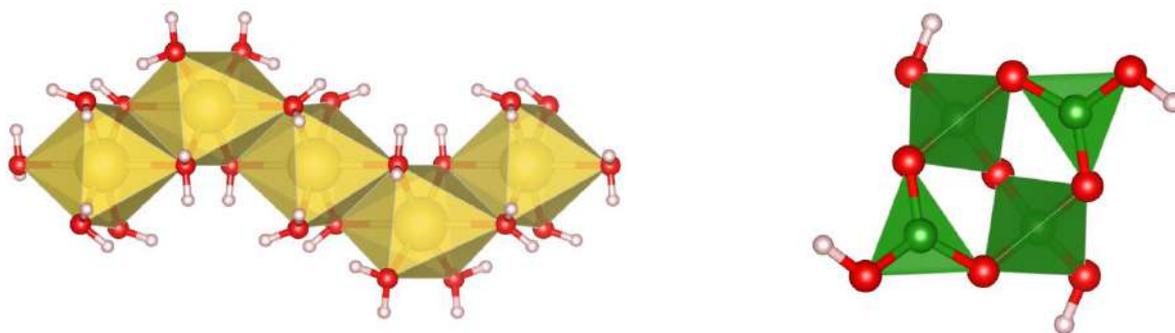
Задания:

1. Рассчитайте, какой могла бы быть температура кипения $\text{Э}^4(\text{CH}_3)_n$ при давлении 760 мм.рт.ст., если бы оно не разлагалось. Используйте зависимость давления пара от температуры (в Кельвинах) $\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$.
2. По рисунку оцените длины связей $\text{Э}^3\text{-C}$ с точностью до $0,01\text{\AA}$. Измеряйте расстояния линейкой с точностью до 1 мм. Учтите, что электронная плотность, соответствующая атомам водорода, не показана. Погрешность электронной плотности $\pm 1 \text{ e/\AA}^3$.
3. Установите элементы $\text{Э}^1 - \text{Э}^5$. Объясните изменение температур кипения и длин связей Э-C .
4. Приведите структурные формулы $\text{Э}^4(\text{CH}_3)_n$ и $\text{Э}^3(\text{CH}_3)_n$ (стерео-вид с обозначением всех связей, образуемых атомами углерода).
5. Какова природа связей $\text{Э}^3\text{-C}$ в $\text{Э}^3(\text{CH}_3)_n$?
6. Для $\text{Э}^3(\text{CH}_3)_n$ напишите реакции полного гидролиза и полного сгорания.

Задача 10-3

«Золотой стандарт»

Кристаллическое соединение **A**, используемое в качестве стандарта в аналитической химии, имеет довольно интересную структуру. Катионы натрия окружены молекулами воды и формируют бесконечные цепочки, а молекулярный анион состоит из нескольких полиэдров (зеленые атомы -элемент **X**), объединенных мостиковыми атомами кислорода. Фрагменты описанных структур представлены на картинке:



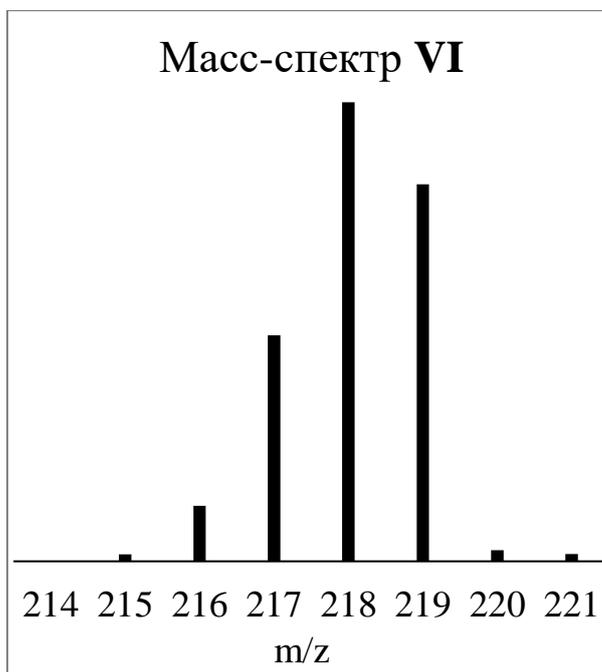
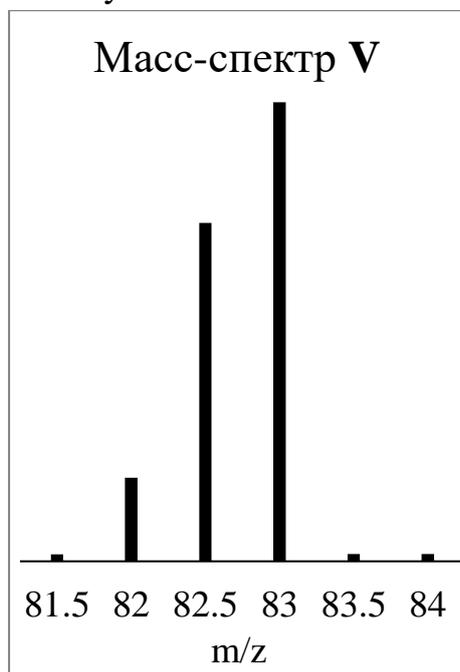
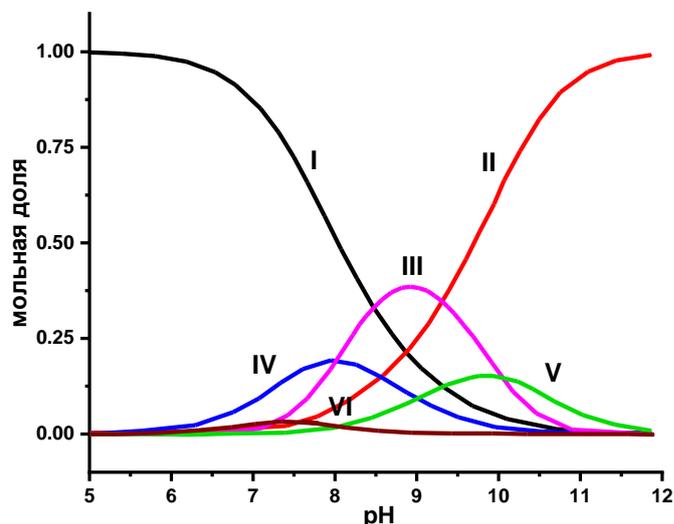
1. Определите соединение **A**, если известно, что на один молекулярный анион приходится два катиона натрия. Приведите тривиальное название **A**.
2. Для стандартизации каких веществ применяется **A**? Приведите уравнение реакции.

В растворах анион **A** гидролизуется, при этом реализуются равновесия между различными частицами. Реальный состав раствора зависит от pH и концентрации **A**. Для некоторых равновесий экспериментальными методами были определены константы, рассчитанные кривые распределения частиц **I-VI** представлены на графике. Частица **III** соответствует аниону **A**. При нагревании **I** до $80\text{-}100^\circ\text{C}$

образуется вещество **В**, имеющее молекулярное строение, частицы **IV** и **V** являются сопряженными **В** основаниями.

Для исследования строения частиц применяются различные методы, среди них наиболее информативными являются ЯМР спектроскопия на ядрах **X** и масс-спектрометрия. Так было получено, что:

- В масс-спектре анионам **V** и **VI**, содержащим только самые распространённые изотопы соответствуют сигналы с $m/z = 83$ и 219 соответственно.



- Некоторые катионы способны избирательно осаждают приведенные анионы, что также используется для анализа. Так ЯМР спектр калиевой соли **VI** показывает наличие двух типов атомов **X**.

3. Определите состав частиц **I**, **II**, **IV** – **VI** и **В**. Изобразите строение **IV** и **VI**, если в них присутствуют схожие структурные фрагменты. Молекулы **В** имеют ось симметрии третьего порядка, то есть при повороте относительно оси на 120° молекула совмещается с первоначальной структурой.

4. Качественно объясните, как изменятся кривые распределения при уменьшении общей концентрации частиц в 10 раз. Приведите необходимые для обоснования уравнения реакций (не менее одного).

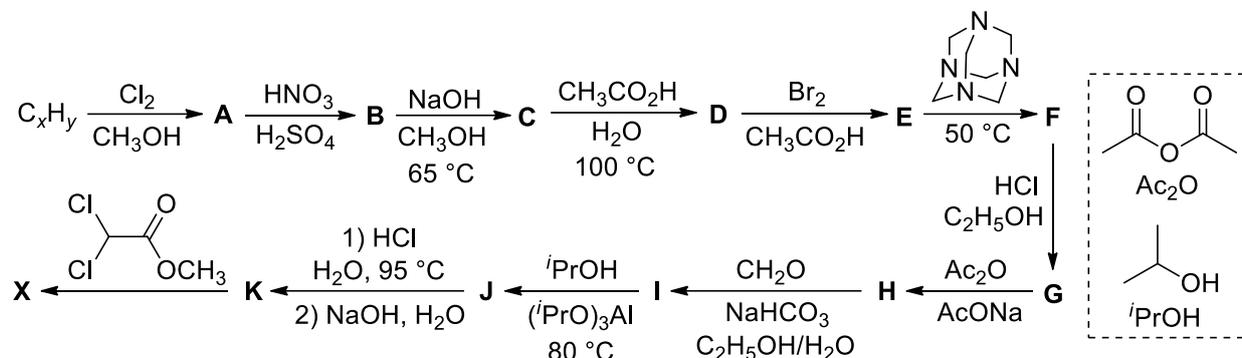
Задача 10-4

Пары углеводорода C_xH_y (1.175 л при $300^\circ C$ и 1 атм), являющегося продуктом крупнотоннажного производства, смешали со стехиометрическим количеством кислорода и сожгли полученную смесь в закрытом сосуде. После полной конденсации

паров воды (1.8 г) давление уменьшилось в 1.375 раза по сравнению с давлением исходной смеси.

1. Рассчитайте молекулярную формулу C_xH_y и напишите его структурную формулу.

C_xH_y является исходным соединением в приведённом ниже промышленном синтезе популярного лекарственного препарата **X**.



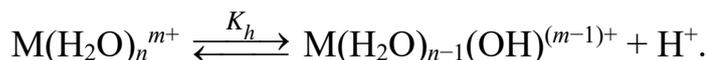
2. Напишите структурные формулы соединений **A** – **K** и **X**. Учтите, что по данным элементного анализа в веществе **G** 16.37 масс. % хлора, а **C** этот элемент не содержит; также известно, что в веществе **J** 11.02 масс. % азота.

3. Предложите синтез **D** из другого продукта крупнотоннажного производства состава C_nH_m , если известно, что $y/x = m/n$.

Задача 10-5

Термодинамика гидролиза

Большинство катионов металлов в растворе гидролизуются. Основное равновесие гидролиза, которое устанавливается в случае произвольного аквакатиона $M(H_2O)_n^{m+}$, можно описать уравнением:



В термодинамике таких процессов решающую роль играет сольватация ионов-реагентов и ионов-продуктов молекулами воды.

1. Используя обозначение $\Delta_s H$ для энтальпии сольватации (энтальпии перевода частицы из газовой фазы в раствор) и A_H для сродства к протону (энтальпии присоединения протона к частице в газовой фазе), запишите выражение для энтальпии гидролиза ($\Delta_h H$) через указанные выше характеристики ионов $M(H_2O)_n^{m+}$, $M(H_2O)_{n-1}(OH)^{(m-1)+}$, H^+ . Также ответьте на качественные вопросы (**в каждом случае кратко объясните**):

а) каков знак каждого слагаемого в полученном выражении?

б) какой из ионов ($M(H_2O)_n^{m+}$, $M(H_2O)_{n-1}(OH)^{(m-1)+}$, H^+) обладает наибольшей по модулю $\Delta_s H$?

в) какое из слагаемых вносит наибольший вклад в значение энтальпии гидролиза катиона, если известно, что гидролиз катиона – обычно эндотермический процесс?

2. Обычно стандартное изменение энтропии гидролиза отрицательно. Коротко

объясните, с чем это связано.

3. Как обычно с температурой изменяется (возрастает, убывает или не изменяется):

а) стандартное изменение энергии Гиббса процесса гидролиза;

б) степень гидролиза катиона?

Коротко объясните.

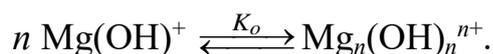
Для многих катионов удаётся зафиксировать ступенчатый гидролиз. Например, в случае хрома(III) концентрации $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$ и $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ сравниваются при $\text{pH} = 6.9$, а при $\text{pH} = 8.7$ в растворе присутствуют ионы $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$ и $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$ в соотношении 1:10.

4. Рассчитайте K_{h1} и K_{h2} ионов хрома(III) в водном растворе. Приведите ваши выкладки.

Такие катионы, как Eu^{3+} , существуют в растворе в виде равновесной смеси аквакатионов с разным КЧ: в случае европия – $\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$ и $\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}$, каждый из которых имеет свою константу гидролиза (обозначим их K_9 и K_8 , соответственно). рН-метрически при этом можно измерить только общую константу гидролиза катионов европия ($K_{\text{эфф}}$), в которой в качестве $[\text{EuOH}^{2+}]$ выступает сумма концентраций гидроксокатионов с двумя разными КЧ, и в роли $[\text{Eu}^{3+}]$ – сумма концентраций аквакатионов с двумя разными КЧ.

5. Обозначив константу равновесия $\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$ через K , получите выражение для $K_{\text{эфф}}$ через K , K_9 и K_8 . Приведите ваши выкладки.

Для различных многозарядных катионов в растворе возможна олигомеризация гидроксокатионов. Так, для катиона магния (константа гидролиза $K_h = 10^{-11.44}$) равновесие олигомеризации имеет вид:



Для определения n приготовили достаточно концентрированный раствор соли магния с $\text{pH} = 9.00$, в котором степень гидролиза составила $\alpha_1 = 1.31\%$ (то есть 1.31% из всех атомов магния присутствует в растворе в виде гидроксокатионов $\text{Mg}(\text{OH})^+$ и $\text{Mg}_n(\text{OH})_n^{n+}$). После разбавления в 2 раза раствора с сохранением pH степень гидролиза упала до $\alpha_2 = 0.48\%$.

6. Используя разумные приближения (связанные с малостью степени гидролиза), найдите n . Приведите ваши выкладки.